

# METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE CRYSTAL OF GROUP III ELEMENT, NITRIDE CRYSTAL OF GROUP III ELEMENT OBTAINED BY THE SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE OBTAINED BY USING THE SAME

Publication number: JP2004300024

Publication date: 2004-10-28

Inventor: KITAOKA YASUO; MINEMOTO TAKASHI; KIDOGUCHI ISAO; ISHIBASHI AKIHIKO; SASAKI TAKATOMO; MORI YUSUKE; KAWAMURA SHIRO

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD; MORI YUSUKE

Classification:

- international: C30B11/06; C30B29/38; H01L33/00; C30B11/00;  
C30B29/10; H01L33/00; (IPC1-7): C30B29/38;  
C30B11/06; H01L33/00

- european:

Application number: JP20040081133 20040319

Priority number(s): JP20040081133 20040319; JP20030078815 20030320

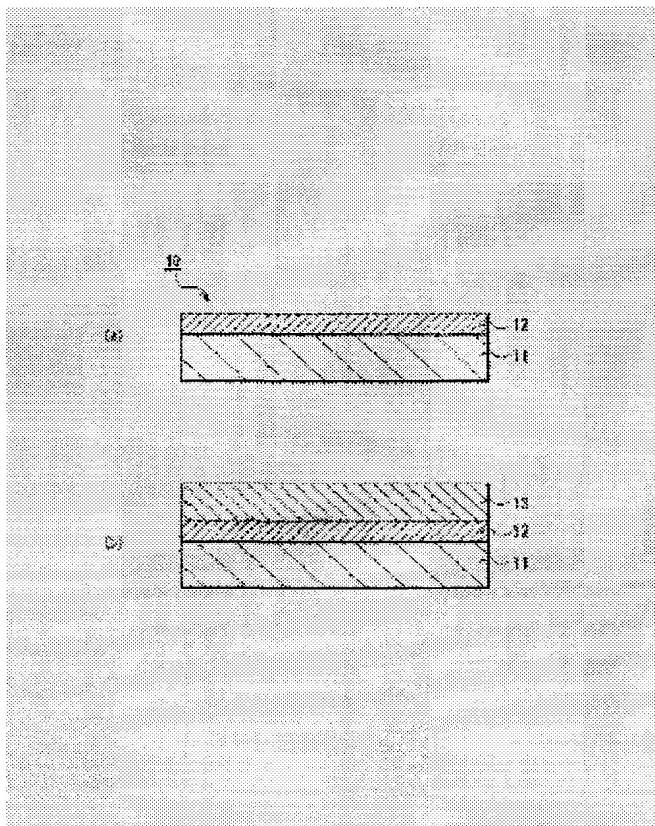
[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2004300024

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a nitride crystal of a group III element by which the carrier concentration can be easily controlled, the nitride crystal of the group III element obtained by the method, and a semiconductor device obtained by using the nitride crystal.

**SOLUTION:** The method for manufacturing the nitride crystal of the group III element includes a process for growing the crystal by reacting the group III element, nitrogen and a dopant in a melt containing an alkali metal in an atmosphere of a gas containing the nitrogen-containing gas and the dopant. As the group III element, at least one selected from, for example, Ga, Al and In can be used.

**COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-300024

(P2004-300024A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C30B 29/38

C30B 11/06

H01L 33/00

F 1

C30B 29/38

C30B 11/06

H01L 33/00

テーマコード(参考)

4 G 0 7 7

5 F 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2004-81133 (P2004-81133)

(22) 出願日

平成16年3月19日 (2004.3.19)

(31) 優先権主張番号

特願2003-78815 (P2003-78815)

(32) 優先日

平成15年3月20日 (2003.3.20)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 598058298

森 勇介

大阪府交野市私市8-16-9

110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 北岡 康夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 峰本 尚

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

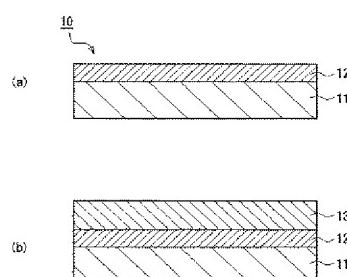
(54) 【発明の名称】 III族元素窒化物結晶の製造方法、それにより得られたIII族元素窒化物結晶およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 キャリア濃度の制御が容易なIII族元素窒化物結晶の製造方法、それにより得られたIII族元素窒化物結晶、およびそれを用いた半導体装置の提供する。

【解決手段】 III族元素窒化物結晶の製造方法であって、窒素含有ガスおよびドーパントを含むガスの雰囲気中で、アルカリ金属を含む融液中において、III族元素と前記窒素と前記ドーパントとを反応させることにより結晶成長させる工程を含むIII族元素窒化物結晶の製造方法である。前記III族元素は、例えば、Ga、AlおよびInから選択される少なくとも一つを使用することができます。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

III族元素窒化物結晶の製造方法であって、窒素(N)含有ガスおよびドーパントを含むガスの雰囲気中で、アルカリ金属を含む融液中において、III族元素と前記窒素と前記ドーパントとを反応させることにより結晶成長させる工程を含むIII族元素窒化物結晶の製造方法。

**【請求項2】**

前記ドーパントを含むガスが、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、テトラエチルシラン( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、トリエチルシラン( $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ および $\text{GeH}_4$ からなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項1に記載の製造方法。

**【請求項3】**

前記窒素(N)含有ガスが、窒素( $\text{N}_2$ )ガスおよびアンモニアガス( $\text{NH}_3$ )の少なくとも一方を含む請求項1または2に記載の製造方法。

**【請求項4】**

前記III族元素が、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Al}$ および $\text{In}$ からなる群から選択される少なくとも一つである請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項5】**

種結晶上に前記III族元素窒化物結晶を結晶成長させる請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項6】**

前記種結晶が、組成式 $\text{Al}_u\text{Ga}_v\text{In}_{1-u-v}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。)で表される請求項5に記載の製造方法。

**【請求項7】**

前記種結晶が、土台基板上に配置されている請求項5または6に記載の製造方法。

**【請求項8】**

前記土台基板が、サファイア基板、III族元素窒化物基板、 $\text{MgO}$ 基板、 $\text{ZnO}$ 基板、 $\text{SiC}$ 基板、 $\text{Si}$ 基板および $\text{GaAs}$ 基板からなる群から選択される請求項7に記載の製造方法。

**【請求項9】**

さらに、前記土台基板および種結晶の少なくとも一方を除去する工程を含む請求項5から8のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項10】**

前記雰囲気が、加圧雰囲気である請求項1から9のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項11】**

前記融液が、さらに、アルカリ土類金属を含む請求項1から10のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項12】**

前記III族元素窒化物結晶のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である請求項1から11のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項13】**

前記III族元素窒化物結晶に含まれる酸素の濃度が、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である請求項1から12のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項14】**

前記III族元素がガリウムであり、前記III族元素窒化物結晶が窒化ガリウムの結晶である請求項1から13のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項15】**

ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶を成長させる工程と、請求項1から14のいずれかに記載の方法によりIII族元素窒化物結晶を成長させる工程とを含むIII族元素窒化物結晶の製造方法。

**【請求項16】**

請求項1から15のいずれかに記載の製造方法により製造されるIII族元素窒化物結晶。

**【請求項17】**

n形III族元素窒化物結晶である請求項16に記載のIII族元素窒化物結晶。

**【請求項18】**

キャリア濃度が、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である請求項16または17に記載のIII族元素窒化物結晶。

**【請求項19】**

厚み方向のキャリア濃度分布が、キャリア濃度の厚み方向の平均値の1/5倍以上5倍以下である請求項16から18のいずれかに記載のIII族元素窒化物結晶。

**【請求項20】**

ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶と請求項16から19のいずれかに記載のIII族元素窒化物結晶とが積層されているIII族元素窒化物結晶。

**【請求項21】**

III族元素窒化物基板として使用できる請求項16から20のいずれかに記載のIII族元素窒化物結晶。

**【請求項22】**

請求項16から21のいずれかに記載のIII族元素窒化物結晶を含む半導体装置。

**【請求項23】**

さらに、半導体素子を含む請求項22に記載の半導体装置。

**【請求項24】**

半導体層と、前記半導体層上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、請求項16から21のいずれかに記載のIII族元素窒化物結晶である半導体装置。

**【請求項25】**

前記半導体素子が、レーザダイオードまたは発光ダイオードである請求項23または24に記載の半導体装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、III族元素窒化物結晶の製造方法、それにより得られたIII族元素窒化物結晶およびそれを用いた半導体装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

窒化ガリウム(GaN)などのIII族元素窒化物化合物半導体(以下、III族元素窒化物半導体またはGaN系半導体という場合がある)は、青色光や紫外光を発する半導体素子の材料として注目されている。青色光を発するレーザダイオード(LED)は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色光を発する発光ダイオード(LED)はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LEDはバイオテクノロジなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

**【0003】**

LDやLED用のIII族元素窒化物半導体(例えば、GaN)の基板は、通常、気相エピタキシャル成長(例えば、HVPE法)によって形成されている。HVPE法に使用する装置の一例を図6に模式的に示す。図6の装置1は、石英反応管2と、石英反応管2を加熱するための抵抗加熱ヒータを備える電気炉3とを備える。石英反応管2には、第1のガス導入ポート4aと、第2のガス導入ポート4bと、排気ポートとが接続されている。第1のガス導入ポート4aからは、塩化水素ガスと水素ガスとの混合ガスが導入される。第2のガス導入ポート4bからは、アンモニアガスと水素ガスとの混合ガスが導入される。反応チャンバー内には、GaN原料のソースポートが配置されている。塩化水素は、第1のガス導入ポート4aからGaN原料のソースポートに導入され、塩化ガリウムを生成させる。この塩化ガリウムと、第2のガス導入ポート4bから導入されたアンモニアとが反応

し、GaNが結晶成長する。GaNは、石英反応管2内に配置され、抵抗加熱ヒータで加熱された基板5上に成長する。

#### 【0004】

基板には、通常、サファイア基板が用いられる。この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。また、この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えばELOG (Epitaxial lateral overgrowth) 法が開発されている。この方法によれば、転位密度を $10^5 \text{ cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度まで下げることができるが、作製工程が複雑である。

#### 【0005】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。しかしながら、GaNなどのIII族元素窒化物結晶の融点における窒素の平衡蒸気圧は1万atm以上であるため、従来、GaNを液相で成長させるためには1200°Cで8000atmの条件が必要とされてきた。これに対し、近年、Naフラックスを用いることで、750°C、50atmという比較的低温低圧でGaNを合成できることが明らかにされた。

#### 【0006】

最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800°C、50atmで溶融させ、この融液を用いて96時間の育成時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている（例えば、特許文献1）。また、サファイア基板上有機金属気相成長（MOCVD：Metalorganic Chemical Vapor Deposition）法によってGaN結晶層を成膜したのち、液相成長（LPE：Liquid Phase Epitaxy）法によって単結晶を成長させる方法も報告されている。

#### 【0007】

従来例に示すように、サファイア基板上の有機金属化学気相成長法（MOCVD法）や水素化物気相成長法（HYPE法）などの気相エピタキシャル成長法を用いて、III族元素窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させる場合、III族元素窒化物結晶のキャリア濃度の制御に問題があった。また、液相成長においては、一般に固体ソースのドーパントを、最初に原料に溶かし込むことにより結晶へのドーピングが検討されているが、結晶成長の初期と終盤とで、融液中のドーパントの濃度が異なるために、結晶厚み方向のドーパントの濃度を一定に保つことは困難であった。

#### 【特許文献1】特開2002-293696号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

そこで、本発明の目的は、キャリア濃度の制御が容易なIII族元素窒化物結晶の製造方法、それにより得られたIII族元素窒化物結晶およびそれを用いた半導体装置の提供を、その目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記目的を達成するために、本発明の製造方法は、III族元素窒化物結晶の製造方法であって、窒素（N）含有ガスおよびドーパントを含むガスの雰囲気中で、アルカリ金属を含む融液中において、III族元素と前記窒素と前記ドーパントとを反応させることにより結晶成長させる工程を含むIII族元素窒化物結晶の製造方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によると、ドーパントをガスで供給するため、結晶成長中に雰囲気中のドーパントの濃度を変化することができる。そのため、結晶中のキャリア濃度の制御が容易になり、例えば、III族元素窒化物結晶の表面のみにドーパントを含有させることができる。さらに、本発明によると、液相からの結晶成長の特徴である転位密度が非常に低い結晶を製

造することができる。したがって、特性が高いIII族元素窒化物結晶を、低成本で製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の製造方法において、前記ドーパントは、例えば、Si、S、Se、Te、Ge等があげられ、好ましくはSi、Seであり、より好ましくはSiであり、これらは、1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよい。前記ドーパントを含むガスは、例えば、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、テトラエチルシラン(Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、トリエチルシラン(SiH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>Se、H<sub>2</sub>TeおよびGeH<sub>4</sub>等があげられ、好ましくはモノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、H<sub>2</sub>Sであり、より好ましくはモノシラン(SiH<sub>4</sub>)であり、これらは、1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

【0012】

前記ドーパントを含むガスの導入方法は、例えば、ドーパントをキャリアガスで希釈して導入する方法、ポンベの中で、例えば、後述する窒素(N)含有ガスとドーパントとを混合して導入する方法等があげられる。前記キャリアガスとしては、例えば、水素ガス(H<sub>2</sub>)、窒素(N<sub>2</sub>)ガス、不活性ガス(例えば、Ar、He、Ne等)等を使用でき、これらは、1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよい。前記導入するガス中のドーパントの濃度は、例えば、100ppm~100000ppmである。また、前記雰囲気中におけるドーパントの濃度は、例えば、10ppm~10000ppmである。

【0013】

また、本発明の製造方法によると、ドーパントをガス状にすることで、例えば、固体原料や液体原料のドーパントを使用することができる。ドーパントをガス状にする方法は、液体原料のドーパントの場合、例えば、窒素や水素等のキャリアガスでハブリングした後、坩堝近傍まで輸送する方法や、固体原料のドーパントの場合、例えば、窒素や水素等のキャリアガスで昇華させた後、坩堝近傍まで輸送する方法等がある。また、前述のドーパントに加えて、P型のドーパント、例えば、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(C<sub>Pz</sub>Mg:固体)等を使用できる。

【0014】

本発明の製造方法において、前記窒素(N)含有ガスは、例えば、窒素(N<sub>2</sub>)ガス、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガス等があげられ、いずれか一方のみを使用しても、混合して使用してもよい。その中でも、窒素(N<sub>2</sub>)ガスとアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスとを混合して使用することが好ましい。

【0015】

本発明の製造方法において、前記III族元素窒化物結晶のキャリア濃度は、例えば、5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以下であり、好ましくは1×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以下である。本発明の製造方法によると、ドーパントをガスとして供給するため、容易にキャリア濃度を制御できる。そのため、前記キャリア濃度とガスの流量と後述する厚み方向のキャリア濃度とを用いて、ドーパントを含むガスの流量を適宜変化させることで、厚み方向のキャリア濃度分布がほとんどないIII族元素窒化物結晶を得ることができる。したがって、本発明の製造方法によると、例えば、数mm~数cmの厚膜のIII族元素窒化物結晶においても、厚み方向のキャリア濃度分布がほとんどない結晶を得ることができる。なお、結晶中の厚み方向のキャリア濃度分布については、後述する。前記III族元素窒化物結晶のキャリア濃度は、例えば、ドーパントを含むガスの分圧をコントロールする方法等により制御できる。なお、前記III族元素窒化物結晶のキャリア濃度は、例えば、ホール測定、CV測定等により求めることができる。

【0016】

前記窒素(N)含有ガスおよびドーパントを含むガス雰囲気中において、酸素を除去することが好ましい。雰囲気中の酸素を除去することで、III族元素窒化物結晶中のキャリア濃度をより高い制御性でコントロールできるからである。雰囲気中の酸素濃度は、例え

ば、100 ppm以下であり、好ましくは10 ppm以下であり、より好ましくは1 ppm以下である。雰囲気中の酸素は、例えば、チャンバー内を充分に高真空に排気すること、坩堝を充分にベーキングすること、配管のできるだけ近くの結晶成長装置側にガス精製装置を設置すること等により除去することができる。

## 【0017】

本発明の製造方法において、前記III族元素窒化物結晶に含まれる酸素の濃度を制御することが好ましく、酸素濃度を制御することで、前記III族元素窒化物結晶中のキャリア濃度をより再現性よく制御することができる。前記III族元素窒化物結晶に含まれる酸素の濃度は、例えば、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、より好ましくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。前記III族元素窒化物結晶に含まれる酸素の濃度は、例えば、結晶を成長させる前に、予め、電気炉内を充分に真空状態にすることや、高純度な不活性ガスを充满させたグローブボックス内で原料を坩堝に投入すること等により制御することができる。なお、前記結晶中の酸素濃度は、例えば、SIMS(2次イオン質量分析)により測定することができる。

## 【0018】

本発明の製造方法において、前記III族元素は、例えば、Ga、AlおよびIn等があげられ、これらは、1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよく、なかでもGaを使用することが好ましい。本発明の製造方法において、前記III族元素がGaであり、前記III族元素窒化物結晶がGaNの結晶であることが好ましい。

## 【0019】

本発明の製造方法において、前記III族元素窒化物結晶を種結晶上に成長させることが好ましく、前記種結晶は、例えば、組成式 $A_{1-u}Ga_vIn_{1-u-v}N$ (ただし、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $u + v \leq 1$ である。)で表される材料等を使用することが好ましい。

## 【0020】

本発明の製造方法において、前記種結晶が、土台基板上に配置されていることが好ましい。前記種結晶は、前述の材料を用いて土台基板上に形成すればよく、その形成方法は、例えば、有機金属気相成長法(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)、分子線エピタキシー法(MBE: Molecular Beam Epitaxy)、ハイドライド気相成長法(HVPE)等があげられる。前記種結晶の表面は、III族面であることが好ましい。

## 【0021】

本発明の製造方法において、前記土台基板は、例えば、サファイア基板、III族元素窒化物基板、GaAs基板、Si基板、SiC基板、MgO基板、ZnO基板等があげられ、好ましくはサファイア基板、III族元素窒化物基板である。

## 【0022】

本発明の製造方法において、さらに、前記土台基板および種結晶の少なくとも一方を除去する工程を含むことが好ましい。前記除去方法は、例えば、研磨等があげられる。

## 【0023】

本発明の製造方法において、前記アルカリ金属は、例えば、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)およびカリウム(K)等があげられ、好ましくはナトリウム(Na)である。これらは1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

## 【0024】

本発明の製造方法において、前記アルカリ金属を含む融液が、さらに、アルカリ土類金属を含むことが好ましい。前記アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ベリリウム(Be)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)があげられ、好ましくはカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)であり、より好ましくはカルシウム(Ca)である。これらは1種類で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

## 【0025】

本発明の製造方法において、前記雰囲気が、加圧雰囲気であることが好ましい。例えば、例えば、1 atmを超える100 atm以下( $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ を超える100

×1.013×10<sup>5</sup>Pa以下)の範囲であり、好ましくは、5atmを超え80atm以下(5×1.013×10<sup>5</sup>Paを超え80×1.013×10<sup>5</sup>Pa以下)の範囲であり、より好ましくは、20atmを超え60atm以下(20×1.013×10<sup>5</sup>Paを超え60×1.013×10<sup>5</sup>Pa以下)の範囲である。

【0026】

本発明の製造方法における加熱条件は、例えば、600℃～1000℃の範囲であり、好ましくは700℃～1000℃の範囲であり、より好ましくは800℃～950℃の範囲である。

【0027】

本発明のIII族元素窒化物結晶の製造方法は、ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶を成長させる工程と、前記本発明の製造方法によりIII族元素窒化物結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。前記ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶の形成方法は、特に制限されず、例えば、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)や水素化物気相成長法(HVPE法)などの気相エピタキシャル成長法および液相成長法(LPE法)等があげられる。例えば、液相成長法を用いた場合、窒素(N)含有ガス含む雰囲気中で、アルカリ金属を含む融液中において、III族元素と前記窒素とを反応させることにより、ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶を結晶成長させることができる。前記方法の中でも液相成長法を用いてドーパント非含有III族元素窒化物単結晶を形成することが好ましい。本発明の製造方法は、ドーパントをガスで供給するため、結晶成長の間に雰囲気中のドーパント濃度を制御することができる。そのため、液相成長法によりドーパント非含有III族元素窒化物単結晶を成長させ、そしてその表面上に、(ドーパント含有)III族元素窒化物結晶を成長させる等というように、一連の工程で2種類の結晶を同一容器内で成長させることができるとなる。

【0028】

本発明のIII族元素窒化物結晶は、前記本発明の製造方法により得られたものである。

【0029】

本発明のIII族元素窒化物結晶は、n形III族元素窒化物結晶であることが好ましい。

【0030】

本発明のIII族元素窒化物結晶のキャリア濃度は、例えば、5×10<sup>18</sup>c m<sup>-3</sup>以下であり、好ましくは1×10<sup>18</sup>c m<sup>-3</sup>以下である。なお、測定方法は、前述のとおりである。

【0031】

本発明のIII族元素窒化物結晶において、厚み方向のキャリア濃度分布が、ほとんどないことが好ましく、例えば、キャリア濃度の平均値の1/5倍以上5倍以下であることがより好ましい。なお、前記厚み方向のキャリア濃度分布とは、各厚みにおいて測定したキャリア濃度の平均値(例えば、厚み50μmごとに5箇所測定)と各厚みにおいて測定したキャリア濃度との差の分布を意味する。キャリア濃度分布は、例えば、次のようにして求めることができる。まず、III族窒化物結晶表面近傍(例えば、表面から厚み数μm以下)のキャリア濃度をCV測定により測定する。このとき、バルクのキャリア濃度を正確に測定するために(電極界面での影響が出ないように)、CV測定データの電極から遠い位置で測定したキャリア濃度を測定値として使用することが好ましい。つぎに、結晶を研磨し、エッチングを行う。前記研磨量は、測定したい結晶の厚みにより適宜決定することができ、例えば、10μm～100μmである。そして、エッチング後の結晶表面に、例えば、金等の電極を形成してCV測定によりキャリア濃度を測定する。このとき、バルクのキャリア濃度を正確に測定するために、エッチングを注意深く行うこと、CV測定データの電極から遠い位置で測定したキャリア濃度を測定値として使用することが好ましい。このようにして、研磨・エッチングとCV測定とを交互に繰り返すことにより、厚み方向のキャリア濃度を測定することができ、得られたキャリア濃度を用いてキャリア濃度分布と平均値とを求めることができる。

【0032】

本発明のIII族元素窒化物結晶は、ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶とドーパン

ト含有III族元素窒化物結晶とを含むことが好ましく、種結晶上にドーパント非含有III族元素窒化物単結晶とドーパント含有III族元素窒化物結晶とが積層されている積層体であることがより好ましい。さらに、ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶とドーパント含有III族元素窒化物結晶とがこの順序で積層されていることが特に好ましい。前記ドーパント含有III族元素窒化物結晶の厚みは、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。

## 【0033】

本発明のIII族元素窒化物結晶は、III族元素窒化物基板として使用できる。

## 【0034】

本発明の半導体装置は、本発明のIII族元素窒化物結晶を含むことが好ましく、さらに、半導体素子を含むことがより好ましい。

## 【0035】

本発明の半導体装置は、半導体層と、前記半導体層上に形成された半導体素子とを備える半導体装置であって、前記半導体層が本発明のIII族元素窒化物結晶であることが好ましい。

## 【0036】

本発明の半導体装置において、前記半導体素子が、例えばレーザダイオードまたは発光ダイオードであることが好ましい。

## 【0037】

つぎに、本発明の製造方法の一例について図2に基づき説明する。

## 【0038】

図2に、本発明で使用する製造装置の一例を示す。同図に示すように、この装置は、窒素ガスを供給するための原料ガスタンク21と、育成雰囲気の圧力を調整するための圧力調整器22と、リーク用バルブ23と、結晶育成を行うための電気炉25と、ドーパントを供給するためのドーパントガスタンク27とを備える。電気炉25の内部には、ステンレス容器24が配置され、ステンレス容器24には、坩堝26がセットされている。前記坩堝26は、例えば、ボロンナイトライド(BN)やアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )で形成されている。電気炉25内の温度は、例えば、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ に制御できる。雰囲気圧力は、圧力調整器22によって、例えば、 $100\text{ atm}$  ( $100 \times 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ) 以下の範囲内に制御できる。なお、電気炉25、ステンレス容器24、原料ガスタンク21と電気炉25とをつなぐ配管およびドーパントガスタンク27と電気炉25とをつなぐ配管は、例えば、ステンレス系(SUS系)、アルミナ系の材料、銅等により形成されていることが好ましい。以下に、この育成装置を用いた、結晶成長の一例について説明する。

## 【0039】

まず、坩堝26にIII族元素とアルカリ金属とを投入し、この坩堝26を加圧下で加熱する。この加熱によりそれらを溶融させ、融液を形成する。このとき、電気炉25内に、窒素(N)含有ガスとドーパント(例えば、 $\text{SiH}_4$ )とを含む混合ガスを供給する。前記III族元素は、結晶成長させる半導体に応じて選択され、例えば、窒化ガリウムの結晶を成長させる場合には、ガリウムのみを使用することが好ましい。前記アルカリ金属は、通常、フラックスとして機能し、中でも、Naを用いることが好ましい。また、前記融液に、さらに、アルカリ土類金属を加えてよい。窒素(N)含有ガスとしては、例えば、窒素ガス( $\text{N}_2$ )、アンモニアガス( $\text{NH}_3$ )またはその混合ガスを用いることができ、前記窒素がIII族元素窒化物結晶の窒素源となる。これらのガスは、例えば、キャリアガスで希釈されてステンレス容器24内に供給される。このようにして、III族元素と窒素とを反応させ、III族元素窒化物を形成させる。

## 【0040】

つぎに、反応により形成した融液が、III族元素窒化物の過飽和状態となるように、電気炉25内に温度およびステンレス容器24内の圧力を調整する。そして、種結晶と前記融液とを接触させ、組成式 $\text{A}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )

で表されるIII族元素窒化物結晶（例えば、GaN単結晶）を前記種結晶上に成長させる。結晶成長時において、材料の溶融および結晶成長の条件は、フラックスの成分や雰囲気ガス成分およびその圧力によって変化するが、例えば、温度が600°C～1000°C、圧力が1atm ( $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) ~ 100atm ( $100 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 程度で育成が行われる。

#### 【0041】

このようにして、III族元素窒化物結晶を得ることができる。なお、III族元素窒化物結晶を成長させたのちに、成長させたIII族元素窒化物結晶以外の部分（例えば、土台基板、種結晶）を研磨などによって除去することによって、III族元素窒化物結晶のみを得ることもできる。本発明の方法によれば、転位密度が低く、例えば結晶中のキャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であって、また、酸素の濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるIII族元素窒化物結晶が得られる。

#### 【0042】

つぎに、本発明の製造方法のその他の例について図3に基づき説明する。

#### 【0043】

図3に、本発明で使用する製造装置の一例を示す。この装置は、ステンレス製のチャンバー31と炉蓋32とからなる電気炉30を備え、5atm ( $5 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) の気圧に耐えられるようになっている。チャンバー31内には、加熱用のヒータ33が配置されている。チャンバー31は、ゾーン300a、300b、300cからなる3つのゾーンから構成されており、それぞれには熱電対34a、34b、34cが取り付けられている。3つのゾーンは、温度範囲が±0.1°Cに収まるように制御されており、炉内の温度は均一に制御される。炉心管35は、炉内の温度の均一性を向上させるとともに、ヒータ33から不純物が混入することを防止するために配置される。なお、前記電気炉30、炉心管35およびチャンバー31は、例えば、ステンレス系(SUS系)およびアルミナ系の材料により形成されていることが好ましい。

#### 【0044】

炉心管35の内部には、窒化ホウ素(BN)からなる坩埚36が配置されている。坩埚36に材料を投入し、坩埚36の温度を上昇させることによって融液37が調製される。基板10は基板固定部38に取り付けられる。基板10は、例えば、図1(a)に示すように、種結晶12が土台基板11上に配置されたものや、種結晶のみのもの等が使用できる。この装置によると、複数枚の基板10を基板固定部38に固定できる。この基板10は、回転モータ39aによって回転される。融液37には、攪拌用のプロペラ40が浸漬できるようになっている。プロペラ40は、回転モータ39bによって回転される。雰囲気圧力が、例えば、10atm ( $10 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 以下である場合は、通常の回転モータを使用でき、10atm ( $10 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 以上である場合は、電磁誘導型の回転機構が使用する。雰囲気ガス(原料ガス)は、ガスタンク41から供給される。雰囲気ガスの圧力は、圧力調整器42によって調整される。雰囲気ガスはガス精製部43によって不純物が除去されたのちに、電気炉30内に送られる。また、ドーパントは、ドーパントガスタンク44から供給され、そのガスの圧力は、圧力調整器45によって調整される。

#### 【0045】

以下、結晶成長の方法について説明する。

#### 【0046】

(1) まず、GaとフラックスであるNaとを、所定の量だけ秤量し、坩埚36内にセットする。Gaには、純度が99.999% (シックスナイン) 以上のものを使用することが好ましい。またNaは、精製したNaを使用することが好ましい。He置換したグローブボックス内でNaを加熱して融解し、表面層に現れる酸化物などを除去することによってNaの精製を行うことができる。ゾーンリファイニング法によってNaを精製してもよい。ゾーンリファイニング法は、チューブ内でNaの融解と固化とを繰り返すことによって、不純物を析出させ、それを除去することによってNaの純度を上げることができ

る。

#### 【0047】

(2) 次に、坩堝36内の原材料を融解するため、電気炉30内の温度を900°Cまで上昇させる。融液中のGaおよびNaをかき混ぜるため、プロペラ40を融液37中に入れ、数時間、融液37を攪拌する。GaNの酸化を防止するため、雰囲気ガスとしては、窒素を含むガスとドーパントを含むガスとの混合ガスを使用することが好ましい。ドーパントとして、例えば、SiH<sub>4</sub>を用いた場合、SiH<sub>4</sub>の分圧をコントロールすることによりドーパント量を制御することができる。

#### 【0048】

(3) そして、坩堝36の温度を800°Cに設定し、融液37を過飽和状態とする。この状態で、基板10を融液37の真上まで降下し、基板10の温度を融液37の温度に近づける。数分後、基板10を融液37中に入れ、結晶育成を開始する。

#### 【0049】

(4) 結晶育成中は、例えば、100 rpm～200 rpm、好ましくは100 rpm付近の回転速度で基板10を回転させる。24時間結晶を育成したのち、基板10を上昇させて融液37から取り出す。取り出すにあたって、基板10を上昇させたのち、基板10表面に残っている融液を除去するため、例えば、300 rpm～1500 rpm、好ましくは1000 rpm付近で基板10を回転させることが好ましい。その後、基板10をチャンバー31から取り出す。なお、結晶育成中は、坩堝36の温度(融液の温度)を一定に保持しても、融液37の過飽和度を一定にするため、融液の温度を一定の割合で降下させてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0050】

本実施例では、サファイア基板上に、MOCVD法によってGaN結晶(種結晶)を成膜し、液相エピタキシャル成長法によってIII族元素窒化物結晶層を形成した。

#### 【0051】

##### (種結晶形成)

まず、土台基板上に、種結晶を形成した。前記土台基板には、サファイア(結晶性Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を使用した。種結晶には、GaNを含むIII族元素窒化物結晶を使用し、MOCVD法を用いて土台基板上に形成した。まず、土台基板温度が約1020°C～1100°Cになるように加熱し、トリメチルガリウム(TMG)とNH<sub>3</sub>とを前記土台基板上に供給することによって、種結晶を形成した。図1(a)に、種結晶が土台基板上に配置された基板の一例を示す。基板10は、土台基板11と種結晶12とを備える。

#### 【0052】

このようにして得られた基板10を用いて、図1(b)に示すように、種結晶12上にGaN結晶13を成長させた。以下、GaN結晶13の成長方法について図2を用いて説明する。

#### 【0053】

##### (III族元素窒化物結晶形成)

まず、GaとフラックスであるNaとを規定量秤量して(Ga:Na(モル比)=2.7:7.3)、基板10とともに坩堝26内にセットした。次に、坩堝26を800°Cに保持し、アンモニア(40体積%)が混合された窒素ガスを5atm(5×1.013×10<sup>5</sup>Pa)の圧力で供給した。このガスとドーパント含有ガスとによって雰囲気ガスを調整し、ガス精製部28によって酸素などの不純物を除去したのちに、電気炉25内にこれらのガスを導入した。なお、本実施例において、ドーパントは、SiH<sub>4</sub>を使用した。

#### 【0054】

なお、本実施例においては、雰囲気ガスにアンモニアを混合することによって、育成時の雰囲気圧力を低減したが、必ずしもアンモニアを混入する必要はない。アンモニアを混入しない窒素ガス雰囲気において、50atm(50×1.013×10<sup>5</sup>Pa)の圧力下で、温度と圧力を一定に保持し、96時間LPE成長を行うことによっても、GaN

単結晶が得られる。

【0055】

本実施例では、Naのみのフラックスを用いたが、例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属やCa等のアルカリ土類金属との混合フラックスを用いた場合においても、同様の効果が得られる。例えば、NaとCaとの混合フラックスでは、Caを10%程度混入することで、より低圧での結晶育成が可能であった。

【0056】

本実施例で得られた（ドーパント含有ガス雰囲気中で育成）GaN結晶の電気特性をホール効果によって測定した結果、キャリア濃度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0057】

比較のため、ドーパントを含まない雰囲気ガスで育成したGaN結晶の電気特性を評価した結果、絶縁性を示した。また、ドーパントを含まない雰囲気ガスで育成したGaN結晶について二次イオン質量分析(SIMS)を行った。その測定結果を図4に示す。図4に示すように、Siの混入量は、測定限界以下(バックグラウンドレベル)であった。なお、3400秒付近のピークは、窒素の同位体( $^{14}\text{N}$ および $^{15}\text{N}$ )によるピークである。また、酸素の混入量も測定限界以下であった。本実施例では、GaNの収率を上げるために雰囲気ガスから酸素を除去しており、育成したGaN結晶に酸素がほとんど混入しないため、キャリア濃度の制御性がさらに向上した。

【0058】

これらの結果から、本発明の製造方法によると、キャリア濃度を17乗台で制御することが可能であるといえる。半導体レーザの基板としては、Siの濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下で精密に制御すれば、熱伝導率が高くMgの拡散を抑制できる基板が得られ、デバイスの信頼性をより向上できる。また、キャリア濃度の制御性が高いために、デバイスの歩留まり(特に、スクリーニング歩留まり)をさらに向上させることが可能となる。本発明の製造方法により、GaN基板のドーパントの濃度を高精度に制御することが可能となり、デバイスの信頼性向上も可能となる。なお、本実施例では、結晶成長の最初からドーピングを行ったが、結晶成長の初期ではドーピングを導入することなく、結晶成長終盤のみドーパントを含むガスを導入することにより、結晶表面付近のみがドーピングされたIII族元素窒化物結晶を得ることができる。

【0059】

さらに、ドーパントを含むガスの流量と、結晶中のキャリア濃度とを、各結晶の各厚みで予め測定した。そして、その結果をもとに、つぎに新たに結晶を成長させる場合に、結晶中のキャリア濃度の変化が打ち消されるようにドーパントを含むガスの流量を変化させた。その結果、厚み方向にキャリア濃度分布がほとんどない(例えば、設定値に対して1/5倍以上5倍以下)III族窒化物結晶が得られた。結晶表面のみがドーピングされた基板は、例えば、電子素子を作成する場合に有用である。

【0060】

なお、例えば、III族元素としてGaに加えてAlおよびInを添加することによって、n形のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N結晶を備えるIII族元素窒化物基板の育成も可能である。

【実施例】

【0061】

つぎに、実施例2では、ドーパント非含有III族元素窒化物単結晶とIII族元素窒化物結晶が積層したIII族元素窒化物結晶を作製した。具体的には、結晶成長の初期ではドーパントを含むガスを導入することなく結晶を成長させ、結晶成長終盤のみドーパントを含むガスを導入することにより、結晶表面付近のみがドーピングされたIII族元素窒化物結晶を作製した。なお、結晶成長初期にドーパントを含むガスを導入しなかった以外は、実施例1と同様にした。

【0062】

まず、得られたIII族元素窒化物結晶のドーピングされた表面付近のキャリア濃度を、印加電圧に関する静電容量の変化よりキャリア濃度を見積もるCV測定を用いて測定した

。その結果、ドーピングされた結晶表面付近のキャリア濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。つぎに、得られたIII族元素窒化物結晶のドーパント非含有III族元素窒化物単結晶（ドーパントを含むガスを導入することなく作成した結晶）のキャリア濃度を測定した。測定したい位置（本実施例では、種結晶表面から $300 \mu\text{m}$ の厚み）まで、前記III族窒化物結晶を研磨・エッチング処理し、そして金、白金などで電極をパターニングした後、CV測定を行った。その結果、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。

## 【0063】

なお、本実施例では室温でガス状のn型ドーパントを用いてIII族元素窒化物結晶を製造したが、本発明の製造方法によると、ドーパントをガス状にすることで、例えば、固体原料や液体原料のドーパントを使用することができる。ドーパントをガス状にする方法は、液体原料のドーパントの場合、例えば、窒素や水素等のキャリアガスでハーリングした後、坩堝近傍まで輸送する方法や、固体原料のドーパントの場合、例えば、窒素や水素等のキャリアガスで昇華させた後、坩堝近傍まで輸送する方法等がある。また、p型ドーパント、例えば、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（ $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ：固体）等のドーパントを使用することもできる。

## 【実施例】

## 【0064】

つぎに、実施例3では、上記実施例で得られる基板を用いて半導体レーザを作製する一例について説明する。半導体レーザ90の構造を図5に示す。

## 【0065】

まず、前記実施例1で得られたGaN基板91上に、キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下（例えば $0.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）になるようにドーパントとしてSiを添加したn形GaN層92を形成した。GaN系の結晶（GaNとNを含む結晶）では、ドーパントとしてSiを添加した場合、GaNの空孔が増加する傾向がある。このGaNの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。したがって、キャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下になるようにドーパントの量を制御し、信頼性の高いデバイスを作製した。

## 【0066】

次に、n形GaN層92上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層93とn形GaNからなる光ガイド層94とを形成した。ついで、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層（厚さ約3nm）とGaNからなるバリア層（厚さ6nm）とによって構成された多重量子井戸（MQW）を活性層95として形成した。そして、p形GaNからなる光ガイド層96とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層97と、p形GaNからなるコンタクト層98とを形成した。これらの層は公知の方法（例えば、MOCVD法）で形成することができた。半導体レーザ90はダブルヘテロ接合型の半導体レーザであり、MQW活性層におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、活性層95の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さかった。

## 【0067】

コンタクト層98の上部には、幅が $2 \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜99が形成した。p形のクラッド層97の上部およびp形のコンタクト層98には、電流狭窄部となるリッジ部を形成した。

## 【0068】

p形のコンタクト層98の上側には、コンタクト層98とオーム接觸するp側電極100を形成した。n形GaN基板91には、n形GaN基板91とオーム接觸するn側電極101を形成した。

## 【0069】

前記方法で製造した半導体レーザのデバイス評価を行った。得られた半導体レーザに対して、p側電極とn側電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW活性層にp側電極から正孔、n側電極から電子が注入され、MQW活性層において再結合し光学利得

を生じて、発振波長404nmでレーザ発振を起こした。

【0070】

なお、本実施例では、ガリウムを用いたGaN単結晶基板を用いて半導体装置を作成したが、基板上に作製する光デバイスの使用波長に対して吸収の少ない基板を供給することが望ましい。そのため、紫外線領域の半導体レーザや発光ダイオード用基板としては、Alが多く含まれ短波長域の光吸収が少ないAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 \leq x \leq 1$ ) 単結晶を形成することが好ましい。本発明では、Gaの一部を他のIII族元素に置き換えることによって、このようなIII族元素窒化物半導体単結晶を形成することも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0071】

以上説明したように、本発明の方法によれば、特性が高いIII族元素窒化物結晶を容易に成長させることができ、それにより転位密度が非常に低く、特性が高いIII族元素窒化物結晶を、低成本で製造できる。また、本発明のIII族元素窒化物結晶を用いれば、特性が高い半導体装置を容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】本発明の製造方法の一例を示す工程断面図である。

【図2】本発明の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

【図3】本発明の製造方法に用いられる製造装置について他の一例の構成を示す模式図である。

【図4】本発明の一実施例における製造方法により得られたGaN結晶の二次イオン質量分析の結果を示す図である。

【図5】本発明の半導体装置の一例を示す断面図である。

【図6】従来の製造方法に用いられる製造装置について一例の構成を示す模式図である。

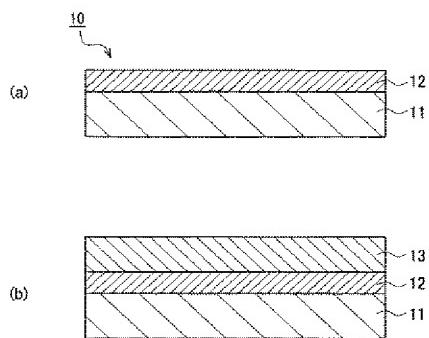
【符号の説明】

【0073】

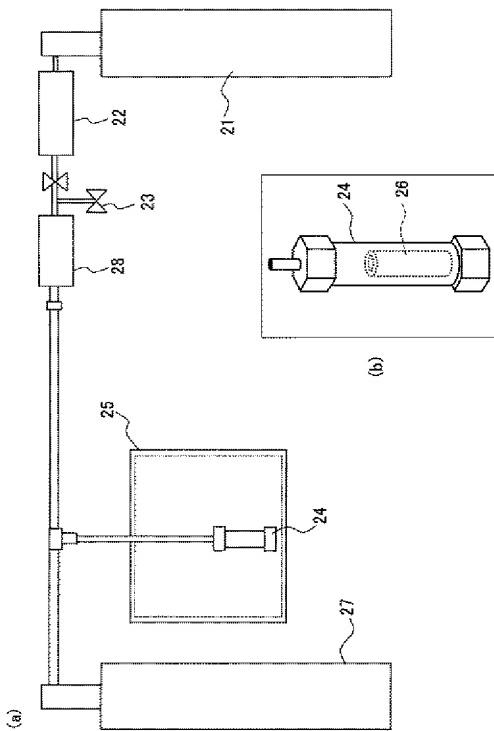
- 10 基板
- 11 土台基板
- 12 種結晶
- 13 GaN結晶
- 21、41 ガスタンク
- 22、42、45 圧力調整器
- 23 バルブ
- 24 容器
- 3、25、30 電気炉
- 26、35 増堀
- 27、44 ドーパントガスタンク
- 28、43 ガス精製部
- 31 チャンバー
- 32 炉蓋
- 33 ヒータ
- 34a、34b、34c 熱電対
- 35 炉心管
- 37 融液
- 38 基板固定部
- 39a、39b モータ
- 300a、300b、300c ゾーン
- 40 ブロペラ
- A、B ガス導入方向

- 9 0 半導体レーザ  
 9 1 基板  
 9 2 GaN層  
 9 3 クラッド層  
 9 4、9 6 ガイド層  
 9 5、9 7 活性層  
 9 8 コンタクト層  
 9 9 絶縁膜  
 1 0 0、1 0 1 電極  
 1 装置  
 2 反応管  
 4 a、4 b、4 d、4 e、4 f ガス導入ポート  
 4 c 配管  
 5 基板  
 6 a、6 b、6 c ガスタンク  
 6 d 排気ポート  
 7 原料

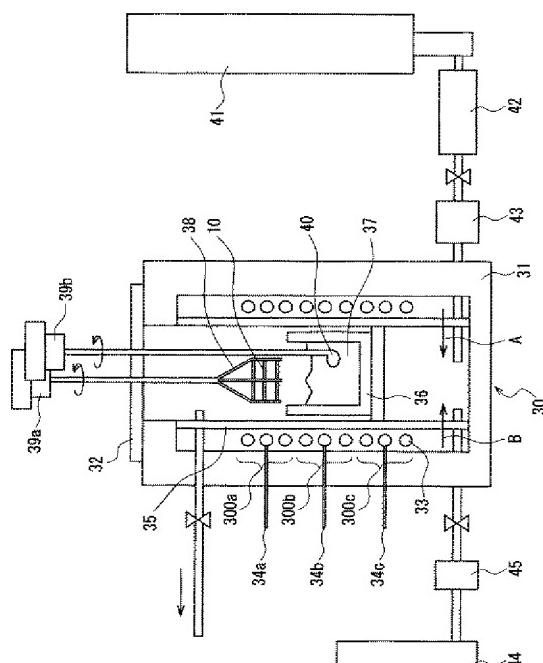
【図1】



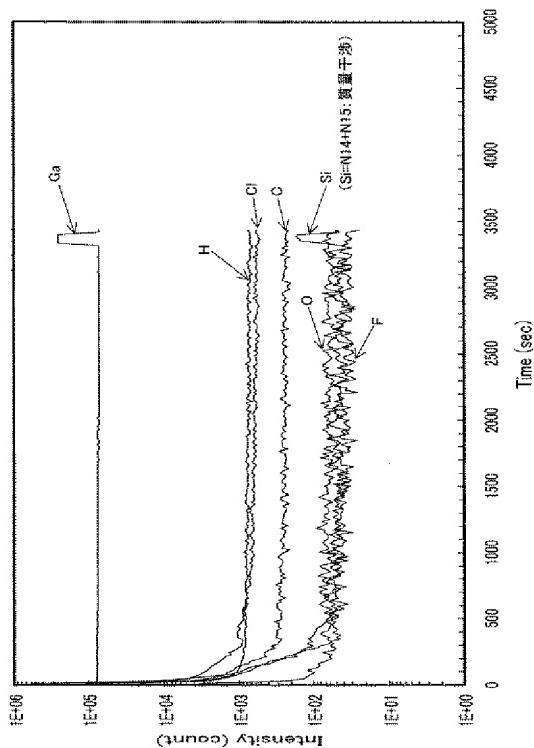
【図2】



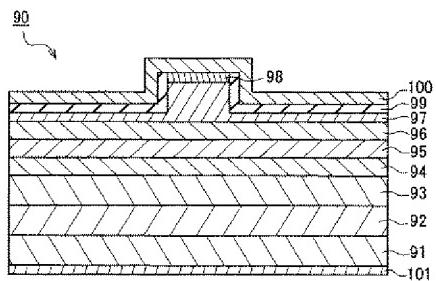
【図3】



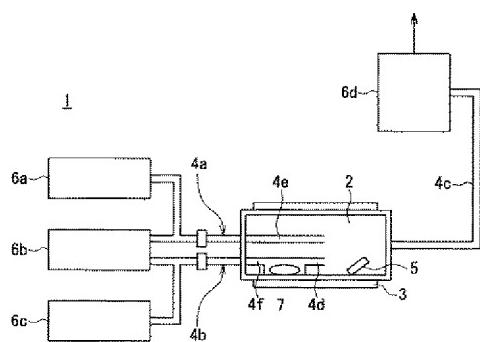
【図4】



【図5】



【図6】



(72)発明者 木戸口 熱  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 石橋 明彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 佐々木 孝友  
大阪府吹田市山田西2丁目8番 A9-310号

(72)発明者 森 勇介  
大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学大学院工学研究科内

(72)発明者 川村 史朗  
大阪府吹田市山田丘2番1号 大阪大学大学院工学研究科内

F ターク(参考) 4G077 AA02 AA03 AB01 BE11 BE13 BE15 CD05 EA04 EA06 EB01  
EB04 ED01 ED06 HA02 HA12 MB12 MB35  
5F041 CA04 CA05 CA34 CA40 CA49 CA63